



TITLE:

# ペア近似による反強磁性体 $\text{FeX}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) の相図に関する理論 的な研究

AUTHOR(S):

鬼澤, 正徳

---

CITATION:

鬼澤, 正徳. ペア近似による反強磁性体  $\text{FeX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) の相図に関する理論的な研究. 物性研究 1998, 69(4): 653-676

ISSUE DATE:

1998-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96244>

RIGHT:

# ペア近似による反強磁性体 $\text{FeX}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) の相図に関する理論的な研究

Theoretical study for phase diagrams of the antiferromagnets  
 $\text{FeX}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) by the pair approximation

中央大学大学院理工学研究科  
物理学専攻博士前期課程  
鬼澤 正徳

## 目次

§ 1	はじめに	654
§ 2	モデル	656
§ 3	ペア近似	657
§ 4	結論とまとめ	666
	謝辞	672
	付録	672
	参考文献	675

## § 1 はじめに

層状の反強磁性体であるハロゲン化合物 $\text{FeX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )は共に典型的なメタ磁性体であり、長い研究の歴史があります[1]。メタ磁性体というのは高温において常磁性を示し、低温弱磁場で反強磁性、低温強磁場で強磁性を示す磁性体のことです。相図で見ると $\text{FeCl}_2$ と $\text{FeBr}_2$ では定量的な違いはあるものも定性的には図1のようになっています。この相図において実線は二次相転移、点線は一次相転移を表しています。また、二次相転移から一次相転移に移り変わる点は三重臨界点と呼ばれています[2]。

過去におけるメタ磁性の理論的な研究は $\text{FeX}_2$ の特徴を無視して行われていたのですが、最近 $\text{FeX}_2$ の特徴を考慮した研究が行われました[3]。それらの特徴とは $\text{FeX}_2$ は図2の様に三角格子を組んでいて、 $\text{Fe}^{2+}$ 面内では最近接相互作用 $J_1$ が強磁性( $J_1 > 0$ )であり、次近接相互作用 $J_2$ が反強磁性相互作用( $J_2 < 0$ )であり、相互作用がフラストレートしていることです。また、 $\text{Fe}^{2+}$ 層間には非金属元素のハロゲン $\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )を媒介にして超交換相互作用が働いていることです[3,4]。さらに最近、実験から $\text{FeBr}_2$ の方にのみ磁化と帯磁率の虚数部(実験的には吸収スペクトルとして観測される)に異常(以下アノマリーと呼ぶ)が発見されました[5]。続いて、比熱に対する実験も行われアノマリーが確認されました[6]。また、アノマリーが発見されてすぐにアノマリーを説明する理論的な研究が行われました[6,7]。実験による相図[5]と比熱[6]の図を次項に載せておきます。

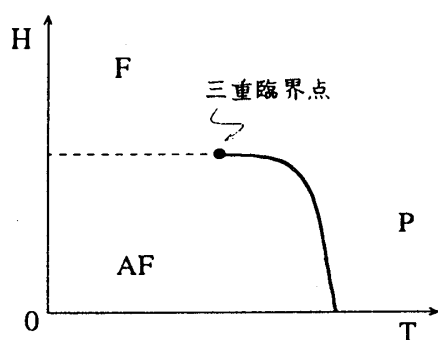
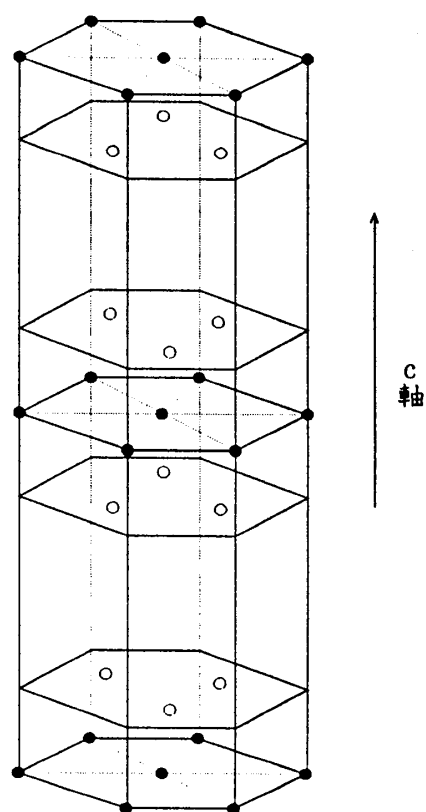


図1 典型的なメタ磁性のT-H相図。実線は二次相転移、点線は一次相転移を表し、それらの移り変わる点は三重臨界点と呼ばれている。また、F, AF, Pはそれぞれ強磁性、反強磁性、常磁性を示している。

図2  $\text{FeBr}_2$ の結晶構造。黒丸●は $\text{Fe}^{2+}$ イオンで、白丸○は $\text{Br}^-$ イオンを示している。



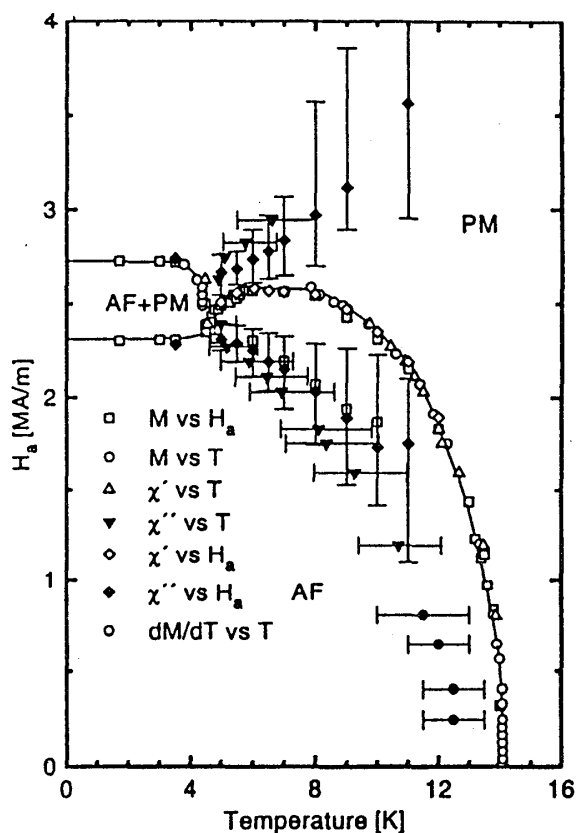
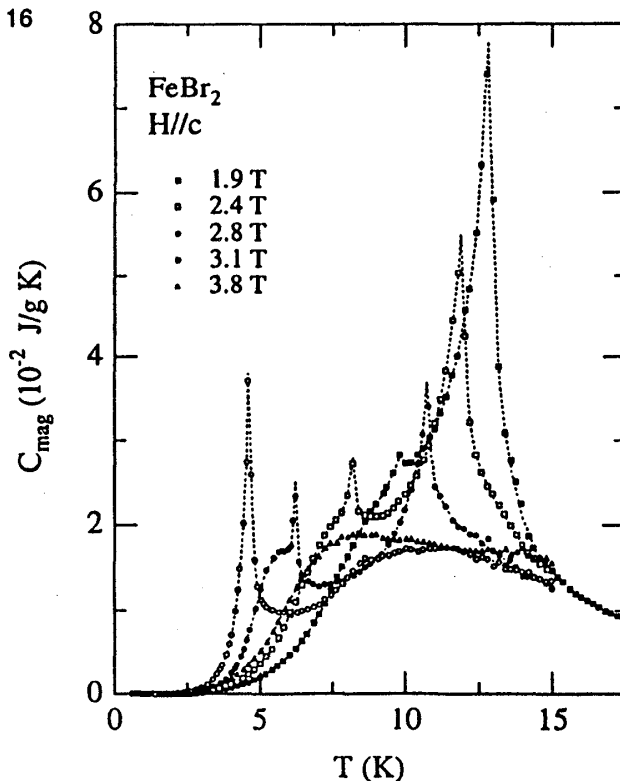


図3 様々な物理量から決めた $\text{FeBr}_2$ の相図です[5]。この相図は以前から知られていた単純な相図(図1)とは異なり、かなり複雑になっています。低温での一次相転移はヒステリシスを伴い三重臨界点ではなく多重臨界点が存在しています。そして、その多重臨界点とNéel温度の間に新しい相の存在を示唆しています。

図4 マイクロカロリメーターによって測定された比熱の図です[6]。従来通り知られている常磁性-反強磁性相転移のピークの他に低温にもう一つのピークが見られます。これがアノマリーであり、磁場が強くなるにつれてピークは強くなり、新しい相の存在を示しています。



この修士論文では $\text{FeX}_2$ のモデルを近似的ではあるが解析的に取り扱い、様々な物理量に現れるアノマリーを再現し、そしてこの近似の範囲で相図を決定しました。

## § 2 モデル

ハロゲン化合物 $\text{FeX}_2$ 中の $\text{Fe}^{2+}$ の基底状態は結晶場とスピン-軌道相互作用のためスピン三重項を作っています。もう少し詳しく調べるとスピン三重項は、エネルギーの低いスピン二重項とエネルギーの高いスピン一重項の二つから出来ています[8]。さらに、 $\text{FeBr}_2$ については比熱の実験から磁気的なエントロピーが20Kで1スピンあたり $0.69 k_B$ とされ、低温ではスピン二重項が支配的となっている事が分かります。ですから、メタ磁性体はc軸方向に容易磁化方向を持つ異方性の強い磁性体という事なります。従って、ハロゲン化合物 $\text{FeX}_2$ に対して良い近似でIsingモデルが適応できます。この $\text{FeX}_2$ のハミルトニアンとして

$$H = -J_1 \sum_{\langle NN \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle NNN \rangle} S_i S_k - J' \sum_{\langle NNN' \rangle} S_i S_l - g\mu_B H \sum_i S_i \quad (1)$$

と選びます。 $\langle NN \rangle, \langle NNN \rangle$ はそれぞれ $\text{Fe}^{2+}$ 面内の最近接相互作用、次近接相互作用についての和を、 $\langle NN' \rangle$ は隣接 $\text{Fe}^{2+}$ 面間についての和を表しています。また、 $J_1, J_2$ は交換相互作用、 $J'$ は超交換相互作用であり、それら値はの実験により測定されています。 $\text{FeCl}_2, \text{FeBr}_2$ それぞれについて $(J_1/k_B, J_2/k_B, J'/k_B) = (10, -1.5, -0.107), (9.3, -3.1, -0.37)$ という値になっています[3,9]。そして、最隣接平面に働く超交換相互作用の数は $\text{FeCl}_2, \text{FeBr}_2$ それぞれについて12個、10個とされています[3](図5)。

ここで、(1)のモデルハミルトニアンでどのようなことが起こるのかを少々考えてみたいと思います。ハロゲン化合物 $\text{FeX}_2$ は層状の反強磁性体であるので、 $H=0$ のときの基底状態は図6(a)のようになっています。ここで、c軸方向の磁場に対してエネルギー的に得をする層をA層、損をする層をB層とします。この状態でc軸方向に弱い磁場をかけるとB層のいくつかのスピンは反転します。そうすると $J_1 > 0, J_2 < 0, J' < 0$

であるから、B層のNNN相互作用とゼーマンエネルギーは得をしますが、NNとNN'相互作用は損をします(図6(b))。次に、強い磁場をかけたときはB層のスピンはほとんど反転するので、NNとゼーマンエネルギーは得をしますが、NNNとNN'相互作用は損をします(図6(c))。従って、磁場の強さが適度なとき、NNとNNN相互作用の競合により複雑なスピン配位が現れるものと思われます。よって、様々な物理量に現れるアノマリーはNNとNNN相互作用の競合によって引き起こされる現象であると思われます。

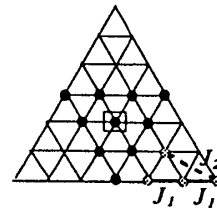


図5  $\text{FeBr}_2$ の場合の超交換相互作用、NNとNNN相互作用を示した図。Fe原子□は最隣接層の10個のFe原子●と超交換相互作用をする。

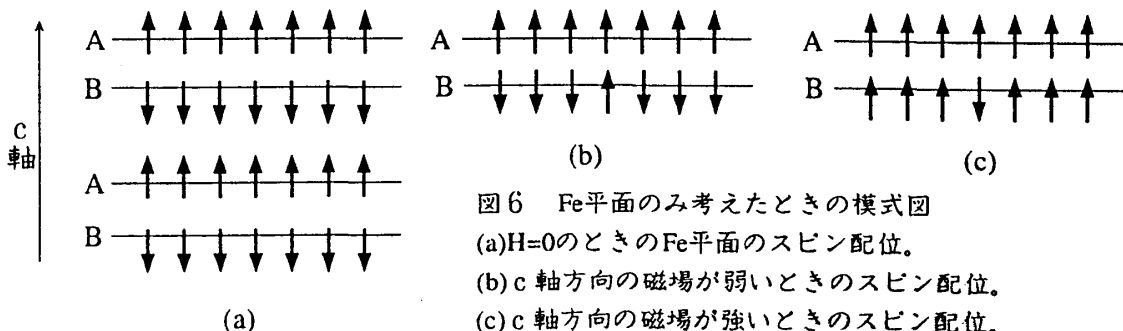


図6 Fe平面のみ考えたときの模式図

(a) $H=0$ のときのFe平面のスピン配位。

(b)c軸方向の磁場が弱いときのスピン配位。

(c)c軸方向の磁場が強いときのスピン配位。

### § 3 ペア近似

次に(1)のモデルハミルトニアンを統計力学の方法を用いて解くわけですが、最近接相互作用している三次元Isingモデルでさえ厳密に解くことは出来ない(1997年現在)のですから、このモデルに対しても厳密に解くことは大変難しいと思われます。そこで、近似的に解く手段を採るわけですが、このモデルのように外場や超交換相互作用の影響の下で最近接相互作用と次近接相互作用がフラストレートしている系に対して、相互作用を一様にならしてしまいう平均場近似は適切ではありません。超交換相互作用や面内のフラストレートの効果を取り入れるには、少なくとも隣との相関は正しく考慮する必要があります。ですから、モデルハミルトニアン(1)に対してペア近似を適用してみました[6]。ペア近似とはクラスター変分法における最低次の近似ですが、隣との相関はきちんと考慮された近似です。ここで、クラスター変分法とは系の自由エネルギーを部分系の自由エネルギーの線形結合で近似する一般的な近似の手法であり、相転移及び臨界現象において広く使われています[10]。例えば、最近接相互作用をしている二次元正方格子の強磁性体Isingモデルの場合にクラスター変分法におけるペア近似を適用してみたいと思います。このときのハミルトニアンは

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \mu_B H \sum_i s_i \quad (2)$$

です。二次元正方格子では最近接格子は4個あるので、平均場を $\lambda$ とするとクラスター自由エネルギーは

$$F_1 = -k_B T \ln \sum_s \exp\{\beta(4\lambda + \mu_B H)s\} \quad (3)$$

$$F_2 = -k_B T \ln \sum_{s_1, s_2} \exp\{\beta J s_1 s_2 + \beta(3\lambda + \mu_B H)(s_1 + s_2)\} \quad (4)$$

となります。また、クラスターの自由エネルギーと部分クラスターの自由エネルギーとの関係は

$$\begin{aligned} F_1 &= f_1 \\ F_2 &= f_2 + 2f_1 \end{aligned} \quad (5)$$

であり、これを逆に解くと

$$\begin{aligned} f_1 &= F_1 \\ f_2 &= F_2 - 2F_1 \end{aligned} \quad (6)$$

です。従って、ペア近似における1スピンあたりの自由エネルギーは

$$f_{\text{pair}} = f_1 + 2f_2 = -3F_1 + 2F_2 \quad (7)$$

となります。これに自由エネルギー極小の条件を課すと

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f_{\text{pair}} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \langle s_j \rangle^{\text{mf}} = \langle s_j \rangle^{\text{pair}} \quad (8)$$

のようなセルフコンシステンシーの式が得られます。これを $H=0$ の下で $\lambda \ll 1$ として数値的に解くと、相転移温度  $T_c^{\text{pair}} = 2.88 J/k_B$  が求められます。これは平均場近似における  $T_c^{\text{mf}} = 4.0 J/k_B$  よりかなり改善されて、Onsagerの厳密解の  $T_c^{\text{exact}} = 2.26 J/k_B$  に近づいています。このように、二次元正方格子の強磁性Isingモデルでは隣との相関を考慮したべ

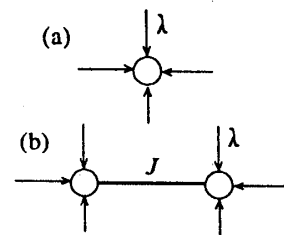


図7 平均場(a)とペア(b)のクラスター。

ア近似はBethe近似に等しく平均場近似よりも良い結果を与えます。

このペア近似をFeBr<sub>2</sub>の場合に適用するとクラスターの自由エネルギーはそれぞれ次のように書くことが出来ます[付録1]。

$$F_{A1} = -k_B T \ln \sum_j \exp \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) s \} \quad (9)$$

$$F_{B1} = -k_B T \ln \sum_j \exp \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) s \} \quad (10)$$

$$F_{A2} = -k_B T \ln \sum_{s_{A1}, s_{A2}} \exp \{ \beta J_1 s_{A1} s_{A2} + \beta (5\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) (s_{A1} + s_{A2}) \} \quad (11)$$

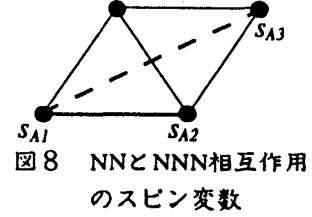
$$F_{A2'} = -k_B T \ln \sum_{s_{A1}, s_{A3}} \exp \{ \beta J_2 s_{A1} s_{A3} + \beta (6\lambda_{A1} + 5\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) (s_{A1} + s_{A3}) \} \quad (12)$$

$$F_{B2} = -k_B T \ln \sum_{s_{B1}, s_{B2}} \exp \{ \beta J_1 s_{B1} s_{B2} + \beta (5\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) (s_{B1} + s_{B2}) \} \quad (13)$$

$$F_{B2'} = -k_B T \ln \sum_{s_{B1}, s_{B3}} \exp \{ \beta J_2 s_{B1} s_{B3} + \beta (6\lambda_{B1} + 5\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) (s_{B1} + s_{B3}) \} \quad (14)$$

$$F_{AB} = -k_B T \ln \sum_{s_{A1}, s_{B1}} \exp \{ \beta J' s_{A1} s_{B1} + \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) s_{A1} + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) s_{B1} \} \quad (15)$$

但し、 $\{s_{A1}, s_{A2}\}$ ,  $\{s_{A1}, s_{A3}\}$ はA層におけるNNとNNN相互作用のスピนว数であり、また $\lambda_{A1}$ ,  $\lambda_{A2}$ はそれぞれ面内の最近接平均場、次近接平均場、そして $\lambda_{A'}$ は隣接層間の平均場を意味しています。B層についても同様です。クラスターと部分クラスターとの関係から1スピンあたりの自由エネルギーは次式のようになります[付録2,3]。



$$f_{pair} = \frac{3}{2} (F_{A2} + F_{B2} + F_{A2'} + F_{B2'}) + 10 F_{AB} - \frac{31}{2} (F_{A1} + F_{B1}) \quad (16)$$

クラスター変分法において平均場は変分パラメーターでもあるので、それらについて変分を計算し、自由エネルギー極小の条件を課すと、次のようなセルフコンシステンシーの方程式が得られます[付録4]。

$$\langle s_{A1} \rangle_{A1} = \langle s_{A1} \rangle_{AB} \quad (17)$$

$$\langle s_{A1} \rangle_{A1} = \frac{1}{2} \langle s_{A1} + s_{A2} \rangle_{A2} \quad (18)$$

$$\langle s_{A1} \rangle_{A1} = \frac{1}{2} \langle s_{A1} + s_{A3} \rangle_{A2'} \quad (19)$$

$$\langle s_{B1} \rangle_{B1} = \langle s_{B1} \rangle_{AB} \quad (20)$$

$$\langle s_{B1} \rangle_{B1} = \frac{1}{2} \langle s_{B1} + s_{B2} \rangle_{B2} \quad (21)$$

$$\langle s_{B1} \rangle_{B1} = \frac{1}{2} \langle s_{B1} + s_{B3} \rangle_{B2'} \quad (22)$$

ここで、(18),(19)と(21),(22)を $\lambda_{A2}$ ,  $\lambda_{A'}$ ,  $\lambda_{B2}$ ,  $\lambda_{B'}$ について解くと(16)の自由エネルギーは $\lambda_{A1}$ ,  $\lambda_{B1}$ の関数として表すことが出来ます。そして、それぞれのHとTを決めると自由エ

エネルギー極小の要請から  $f_{\text{pair}}$  を最小にするような  $\lambda_A$  と  $\lambda_B$  が望ましい値として求めることが出来ます。実際には、 $x_A = \beta\lambda_A$ ,  $x_B = \beta\lambda_B$  とおき、また相互作用の強さは実験によって得られた値  $J_1/k_B=9.3$ ,  $J_2/k_B=-3.1$ ,  $J'/k_B=-0.37$  とし、Mathematicaにより数値計算を行い  $x_A$  と  $x_B$  の値を求めました。そして、 $H$  を一定にして  $T$  を変化させたものが図9です。

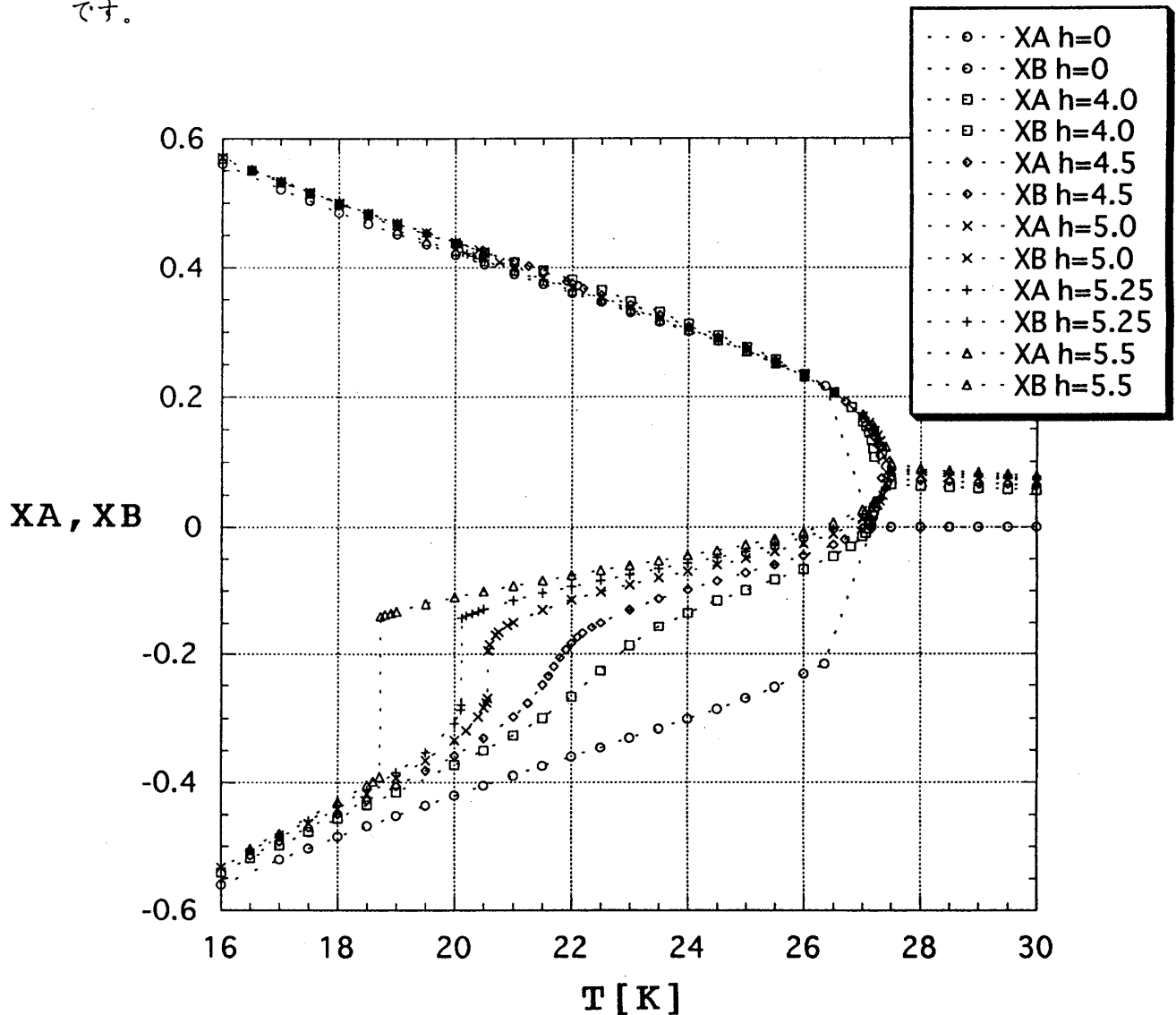


図9 様々な  $h$  についての  $x_A$  と  $x_B$  の  $T$  依存性のグラフです。

ただし、 $h = g\mu_B H/k_B$  としています。 $x_A$  と  $x_B$  は、 $h=0\text{K}$  のとき  $T_N \sim 27\text{K}$  付近で一次相転移を起こし、その後単調に増加或いは減少していきます。しかし、 $h=4.0\text{K}$  では  $T_N \sim 27\text{K}$  で二次相転移を起こし、 $T \sim 23\text{K}$  付近で  $x_B$  に変化が現れます。この  $x_B$  の変化こそ諸物理量にアノマリーを出現させるもとなのです。詳しく調べてみると、この  $x_B$  の変化は  $h=2.6\text{K} \sim 6.2\text{K}$  まで存在し、磁場が強くなるにつれて低温へと移動していきます。



一方、物理量は統計力学の処方に従って次のように求めることができます。今、FeBr<sub>2</sub> は層状の反強磁性体でありA層とB層に分けているので、A層における磁化  $m_A$  は

$$m_A = \langle S_{Ai} \rangle_{Ai} = \frac{1 - e^{-4x_A}}{1 - 2e^{-2BJ_i + 2x_A} + e^{-4x_A}} \quad (23)$$

同様にしてB層における磁化  $m_B$  は

$$m_B = \langle S_{Bi} \rangle_{Bi} = \frac{1 - e^{-4x_B}}{1 - 2e^{-2BJ_i + 2x_B} + e^{-4x_B}} \quad (24)$$

で与えられます。よって、反強磁性体における磁化は

$$M = \frac{m_A - m_B}{2} \quad (25)$$

と定義されます。この磁化Mを様々な  $h$  についてグラフにしたものが図10です。

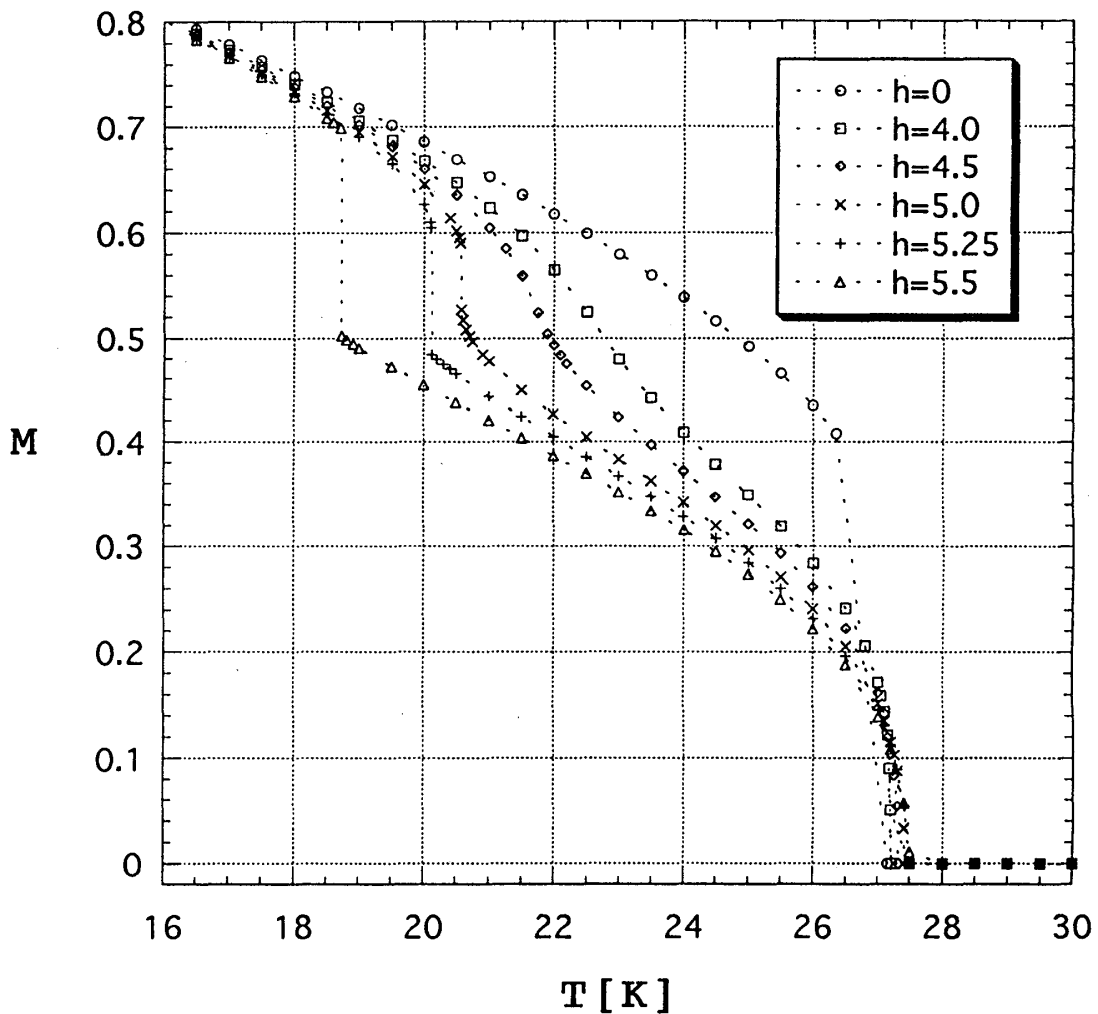


図10 ペア近似における様々な  $h$  についての磁化-温度のグラフです。  
 $h$  が強くなると、 $x_B$  の変化より磁化  $M$  にも変化が現れます。これが磁化のアノマリーです。

また、比熱  $C$  は内部エネルギーを  $U$  として

$$C = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{H=\text{一定}} \quad (26)$$

より求めることが出来ます。ただし、内部エネルギーは

$$U = \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f_{\text{pair}}) \right|_{H=\text{一定}} \quad (27)$$

です。これらの式に従って比熱を計算したグラフは図11に描いてあります。

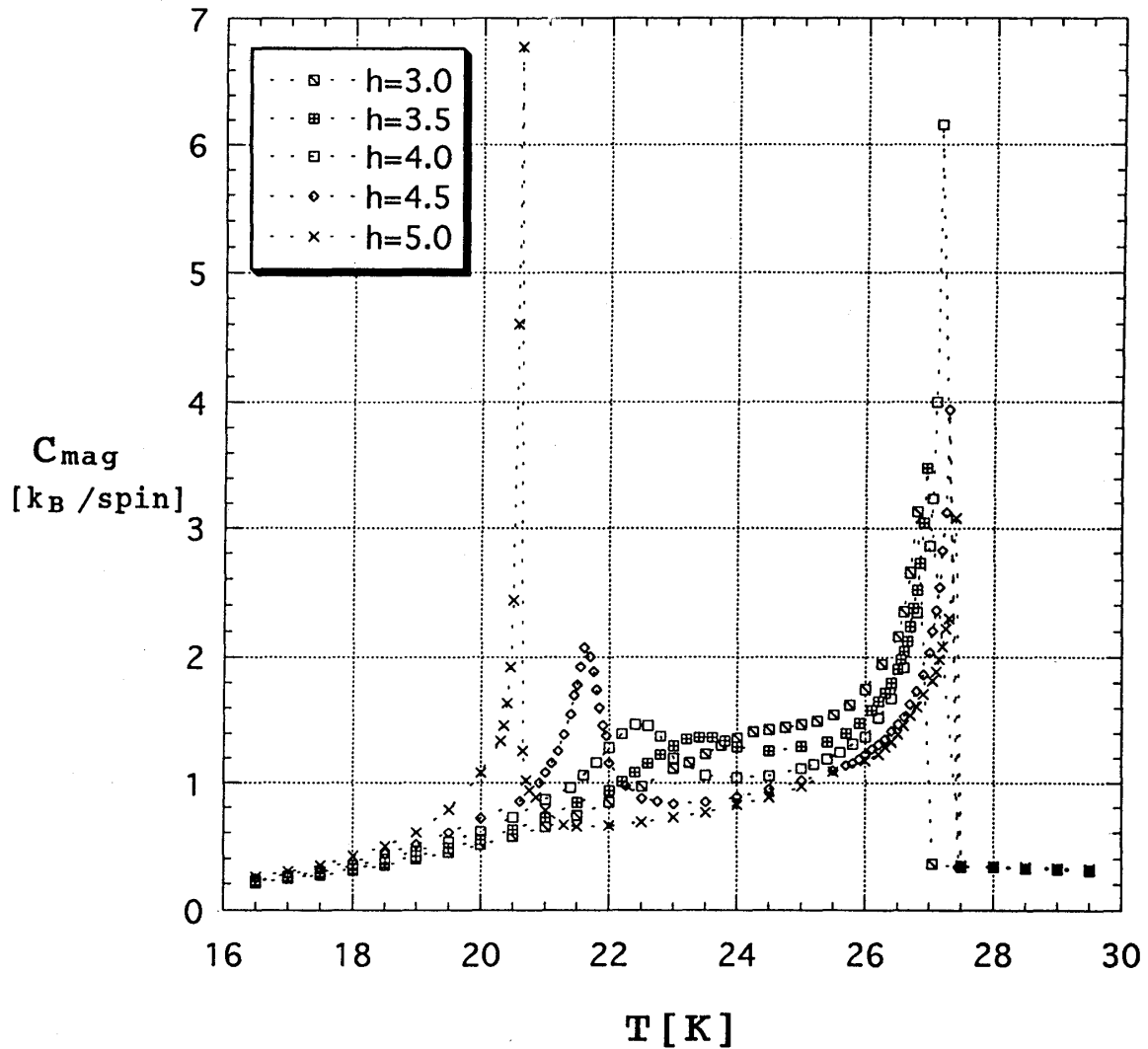


図11 ペア近似における様々な  $h$  についての比熱-温度のグラフです。磁場が強くなるにつれてアノマリーがどんどん顕著になっていきます。

比熱は  $T_N \sim 27\text{K}$  付近で一度相転移を起こします。そして、アノマリーは磁場が強くなるにつれて、なだらかな肩から山へ、そして鋭いピークへと変化していきます。つまり、これは磁場中における新しい相の存在を示していると思われます。

次にベア近似の範囲で相転移付近を詳しく調べ、そして近似的に求めた相転移点をプロットすると  $H$ - $T$  相図が得られます。以下に  $\text{FeBr}_2$  と  $\text{FeCl}_2$  の相図を載せておきます。

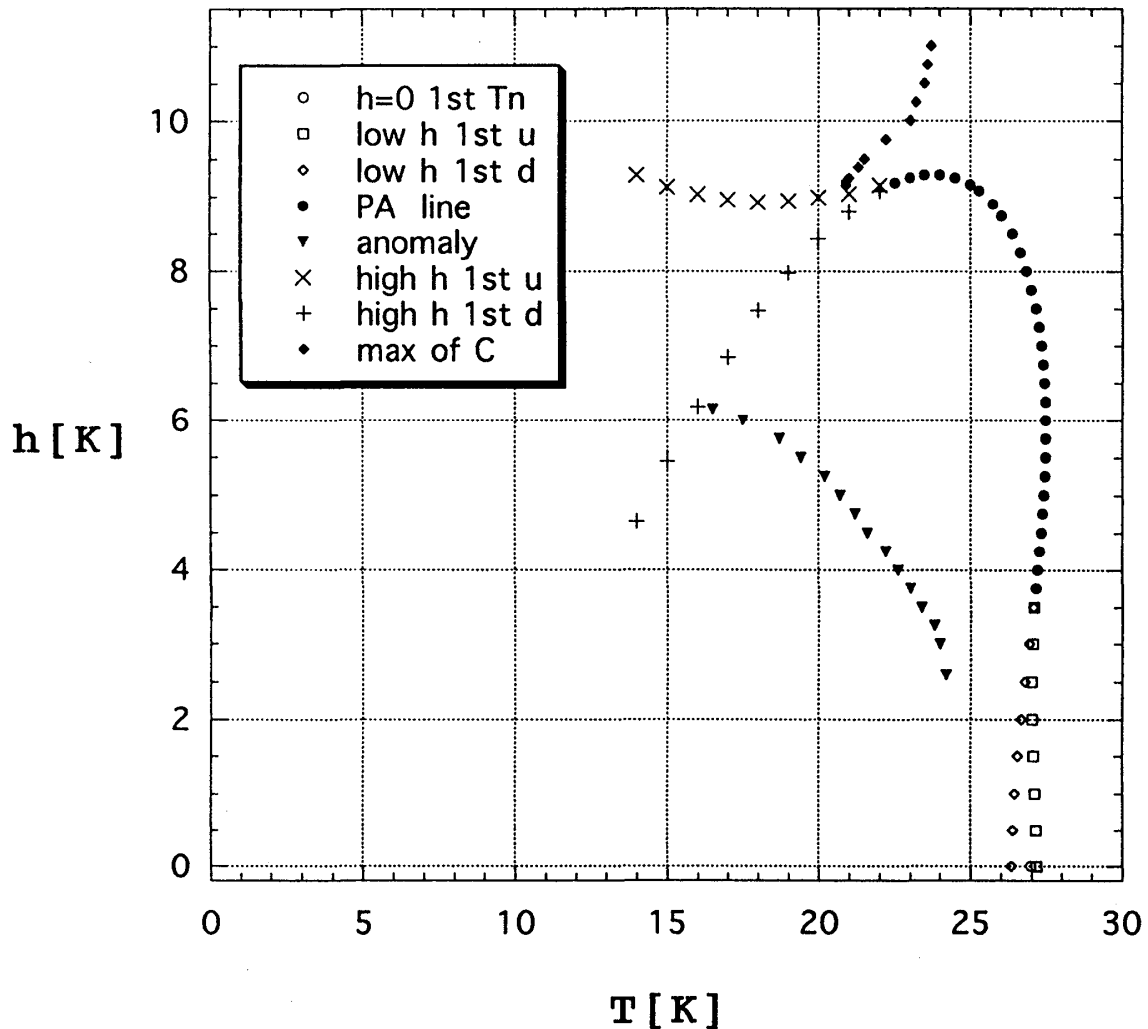


図12  $\text{FeBr}_2$  についての相図です。黒丸●は二次相転移、黒三角▼はアノマリーを示しています。低温高磁場と高温低磁場は一次相転移であり、図にはヒステリシスを示してあります。また、高磁場で高温側に移行していく点(黒四角)は高磁場での比熱の最大値をプロットしたもので、相転移ではありません。

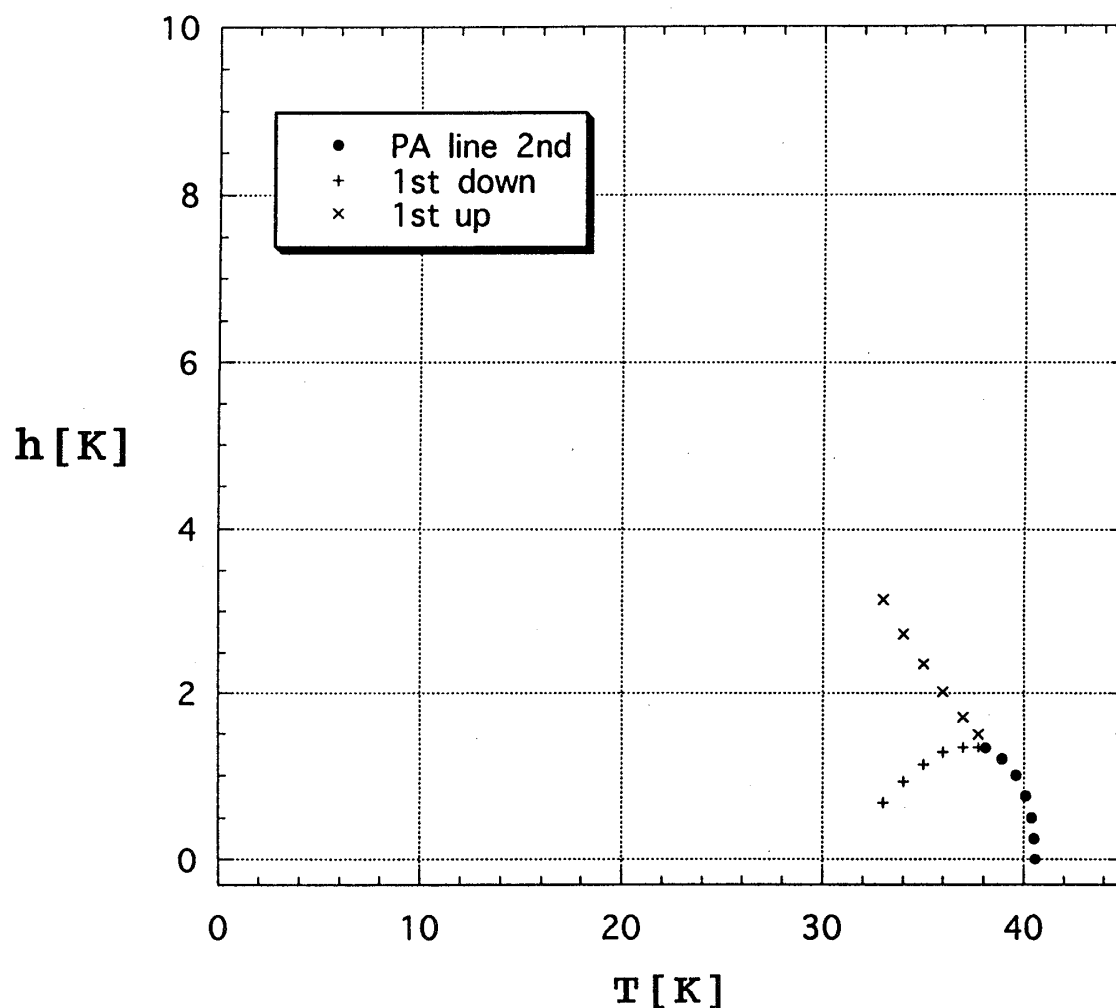


図13  $\text{FeCl}_2$ についての相図です。従来通りよく知られている相図になっています。

$\text{FeBr}_2$ の方にはアノマリーが現れるけれども、 $\text{FeCl}_2$ の方にはアノマリーは現れず、従来通りよく知られている典型的なメタ磁性の相図になっています。また、 $\text{FeBr}_2$ の相図について低温高磁場付近と高温低磁場付近の拡大図を載せておきます。さらに、高磁場付近での温度-比熱のグラフと温度を一定にしたときの磁場-比熱のグラフも載せておきます。

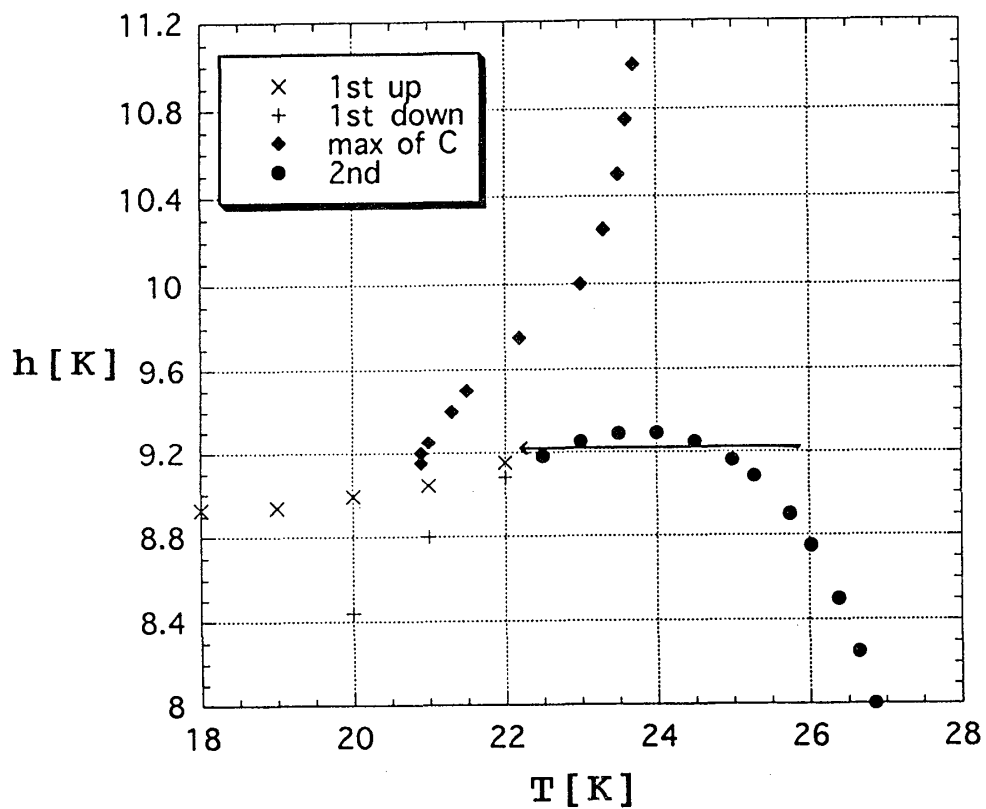


図14 高磁場付近の相図です。図中の矢印はリエントラント現象を示しています。

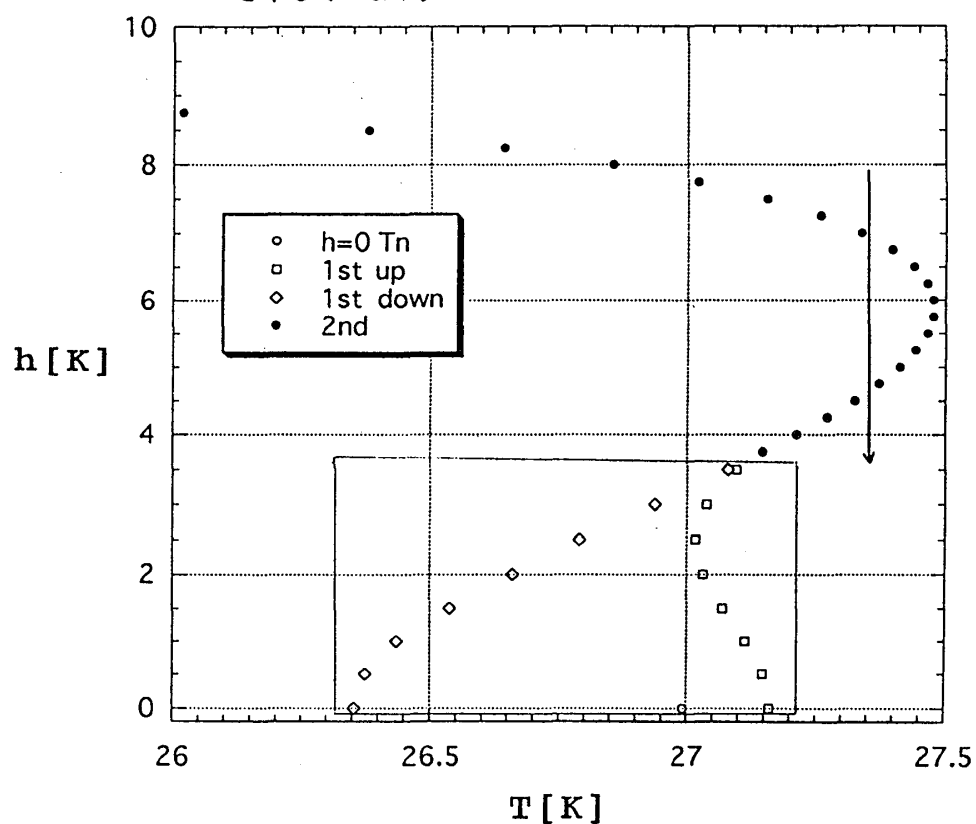


図15 高温付近の相図です。図中の矢印はリエントラント現象を示し、囲いは一次相転移の部分を示しています。

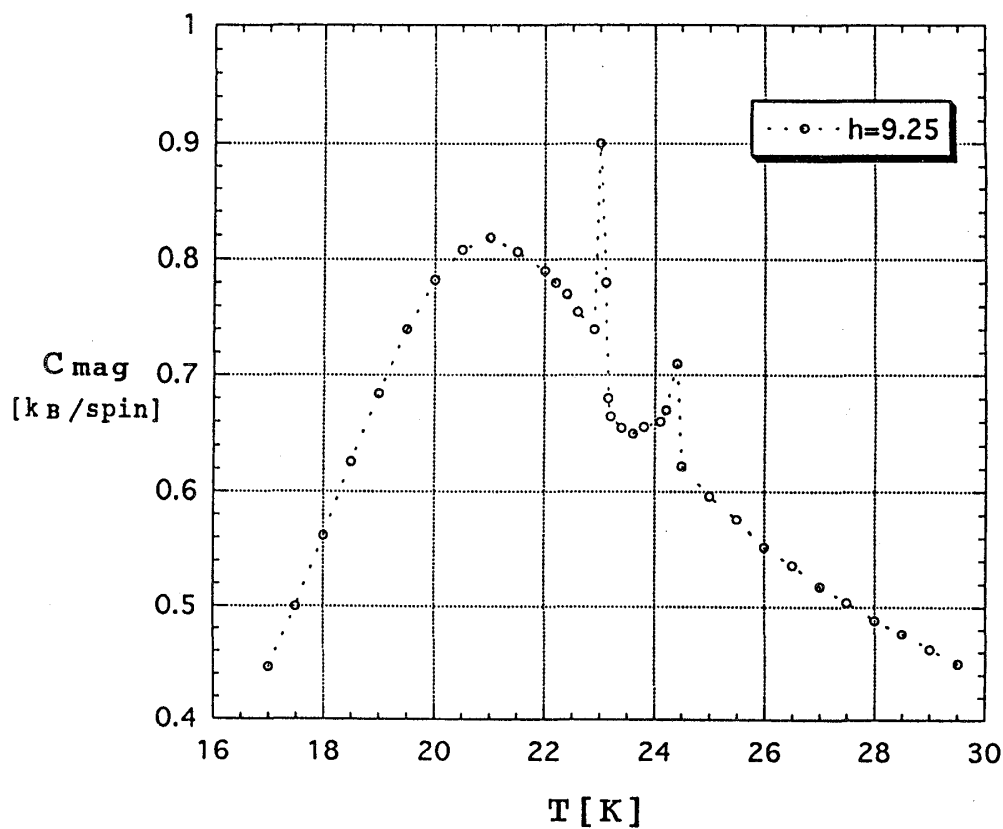


図16 高磁場  $h=9.25\text{K}$ における比熱-温度のグラフです。

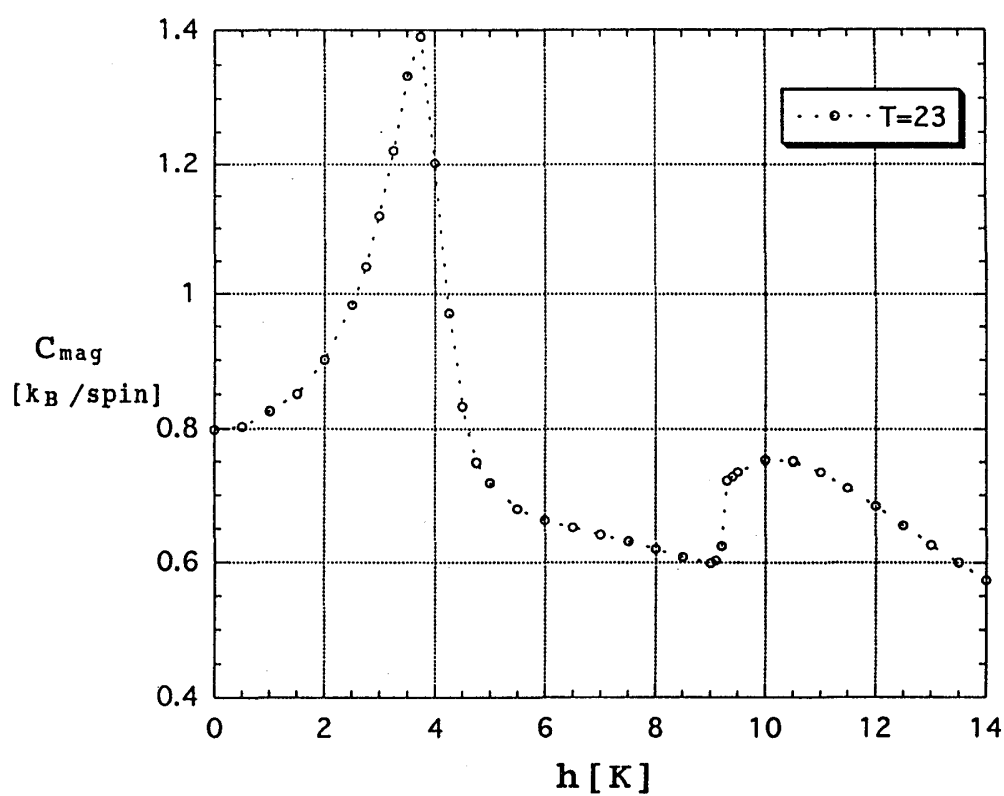


図17  $T=23\text{K}$ での磁場-比熱のグラフです。

## § 4 結論とまとめ

このペア近似による結果と実験やモンテカルロシミュレーションによる結果とを比較し、類似点及び相違点を明らかにして考察としたいと思います。

まず比熱については、モデルハミルトニアン(1)に対してペア近似を適用してアノマリーが再現できたという点に関しては満足 of いく結果であり、実験とも一致しています。そして、磁場が強くなるにつれて、アノマリーのピークが強くなるという所も実験と一致しています[図18,図19]。また、(1)式に対して平均場近似を適用してもアノマリーを再現することは出来ません。さらに、 $J_2=0$  或いは  $J=0$  としてペア近似を適用してもアノマリーを再現することが出来ません。そして、モンテカルロシミュレーションによる計算[6,7]ではなだらかな肩のみでアノマリーのピークは再現されていません。ですからペア近似はアノマリーを再現することに成功した最初の理論ということになります。また、温度を一定にし、磁場を変化させた比熱のグラフも定性的に一致しています[図20,図21]。

次に相図については、図1のような従来通り知られている単純な相図ではなく、最近の実験によって得られた相図に近い相図が得られました[図22,図23]。また、一次相転移の幅、つまり多重臨界点とNéel温度との比 $T_{MCP}/T_N$ は下の表のようになっています。

	実験	モンテカルロ シミュレーション	平均場近似	ペア近似
FeBr <sub>2</sub>	0.326	0.5	0.860	0.827
FeCl <sub>2</sub>	0.886	0.87	0.955	0.939

ペア近似では平均場近似よりも $T_{MCP}/T_N$ の値が少々改善され実験やシミュレーションの値に近づいています。また、高磁場で温度を下げていくと常磁性体から相転移を起こし、そしてさらに温度を下げると再び相転移を起こし常磁性体に戻るというリエントラント現象が起こっています[図14～16]。これはMössbauer法から決めた相図と一致しています[図24,図25]。けれども、ペア近似では高温で磁場を変化させたときもリエントラント現象が起こっています(図15矢印)が、こちらの方は実験やシミュレーションでは起こっていません。さらに、ペア近似では低磁場において一次相転移が起こっています(図15囲い)が、今までは低磁場、特に $h=0$ では二次相転移とされていたので、その点が異なります。けれども、最近の実験では一次相転移が起こっているという報告もあり[5]、まだよく分かっていないというのが現状です。今後、さらに詳しい研究が必要な事と思われます。

この研究、つまりモデルハミルトニアン(1)をペア近似で取り扱った結果は、相転移に関して過大評価をしていると思われる。その理由は2つあります。まず1つは、モ

デルハミルトニアンに関することでして、IsingモデルというのはXYモデルやHeisenbergモデル等の連続スピンモデルに比べて一般に一次相転移が起こりやすいということです。もう1つが局在スピンモデルに対して平均場的な近似理論を適用している点です。その最も良い例が  $q=3,4$  の二次元Pottsモデルです。これらは厳密解では二次相転移ですが、平均場的な近似理論では一次相転移となってしまいます[11]。ですから、この研究においても相転移、特に一次相転移が起こりやすくなっていて、相図における高温低磁場及び低温高磁場の一次相転移はモデルハミルトニアン(1)を近似的に取り扱った結果という可能性もあります。また、アノマリーや高磁場での比熱の最大値が三重臨界点に吸い込まれていないことも近似的に取り扱ったためであると考えられます。これらの点を改善するには、さらに良い近似を用いるとか、Isingモデルを異方性のあるHeisenbergモデルにする等を行えば、より良い結果が期待出来ます。つまり、一次相転移の幅  $T_{MCP}/T_N$  が小さくなり、三重臨界点は多重臨界点となり、より実験に近い相図が得られると思います。ここに、ペア近似、実験、シミュレーションの類似点と相違点を表にしておきます。

	ペア近似	実験[5]	実験[6]	シミュレーション[3]
高温低磁場	一次相転移	一次相転移	二次相転移	二次相転移
臨界点	三重臨界点	多重臨界点	多重臨界点	三重臨界点
リエントラント現象	あり	あり	なし	なし

最後に、実験とペア近似の図を対比させておきます。



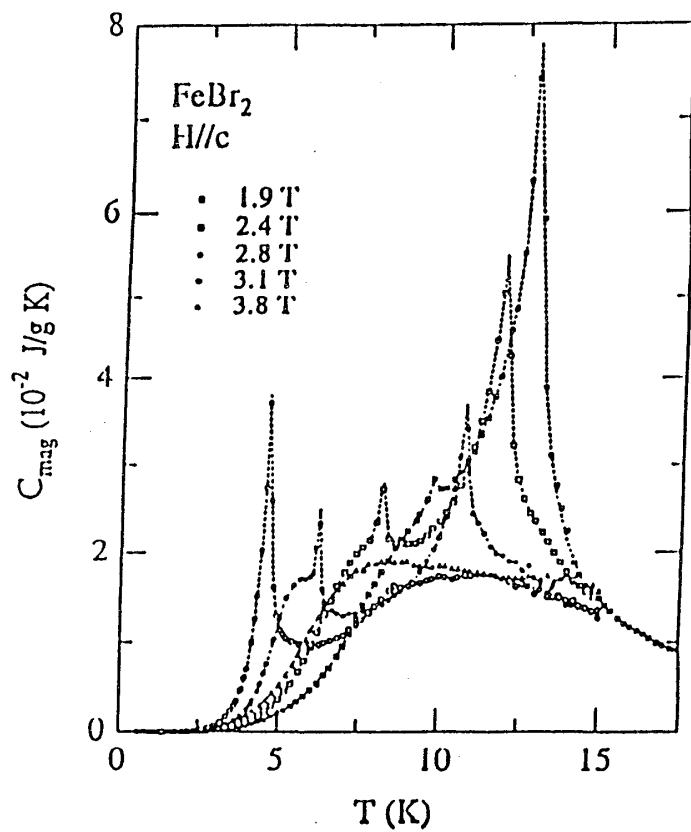


図18

実験による比熱

H.Aruga Katori, K.Katsumata  
and M.Katori, Phys.Rev.B54  
(1996) R9620

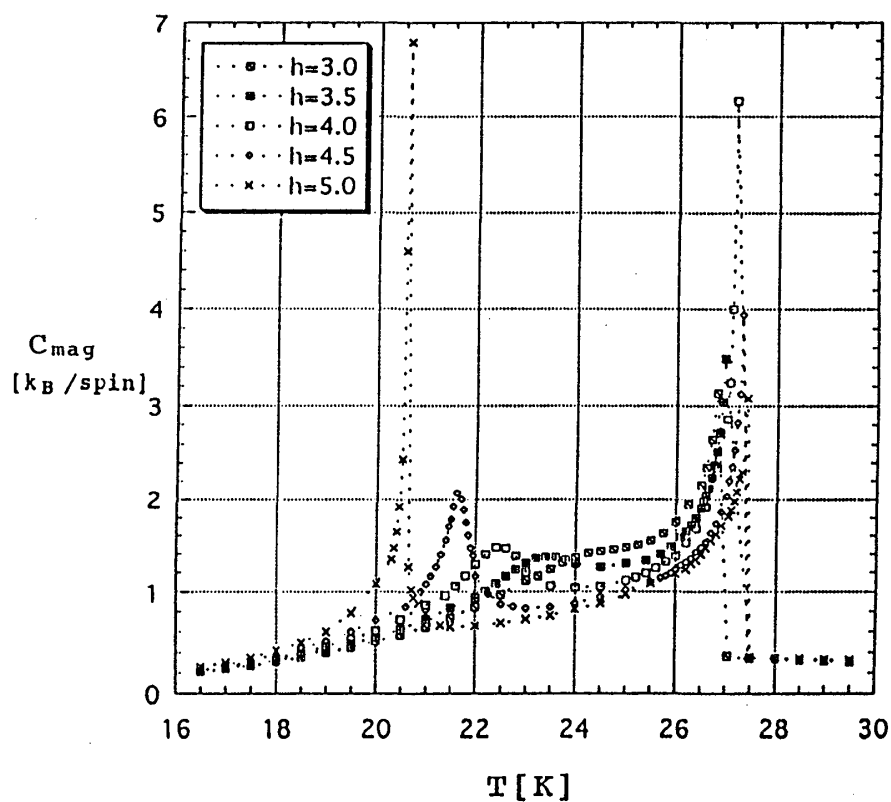


図19

ペア近似による比熱

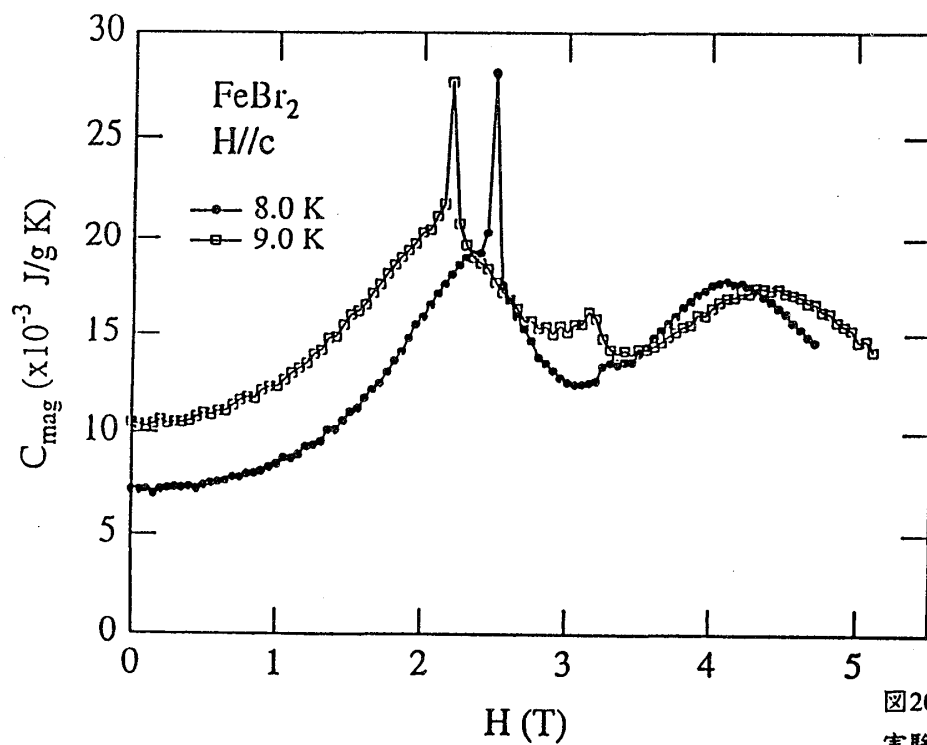


図20

実験による温度を一定にし、  
磁場を変えたときの比熱

H.Aruga Katori

private communication

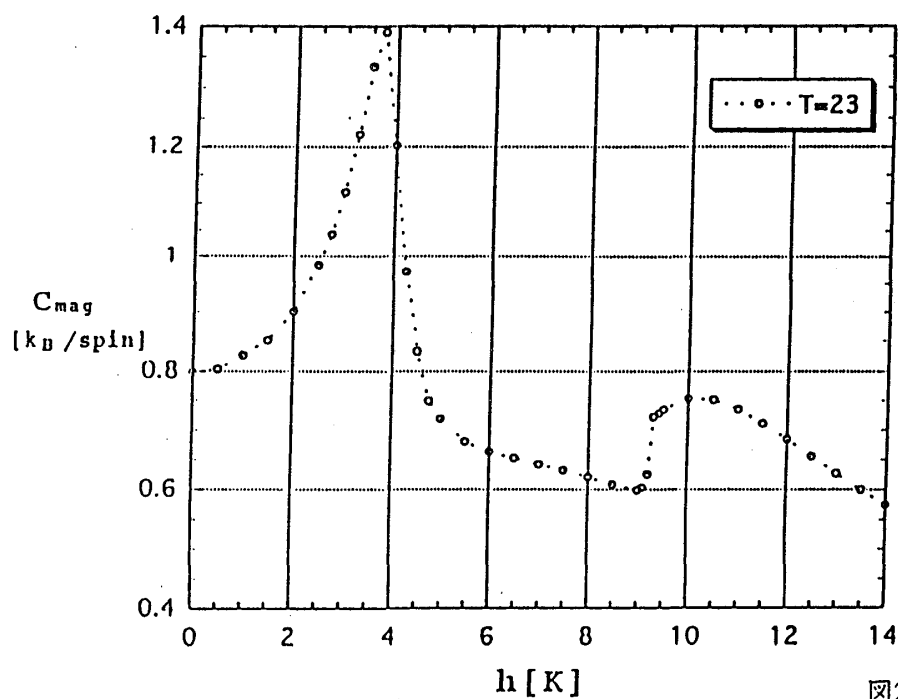


図21

ペア近似による温度を一定に  
し、磁場を変えたときの比熱

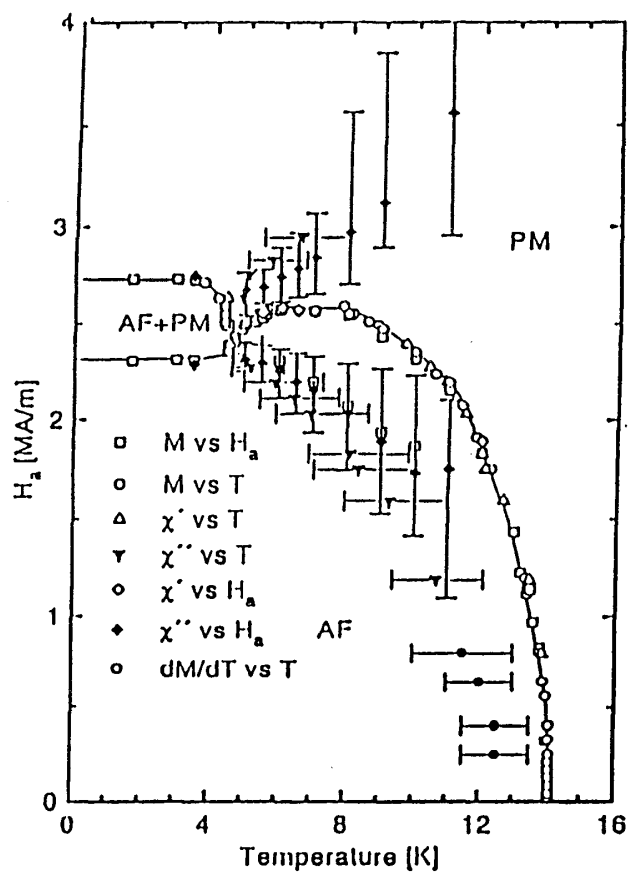


図22  
実験による相図

J.Pelloht, B.Brand, S.Takele,  
M.M.P.Azevedo, W.Kleemann,  
Ch.Binek, and J.Kushauer.,  
Phys.Rev.B52(1995)15372

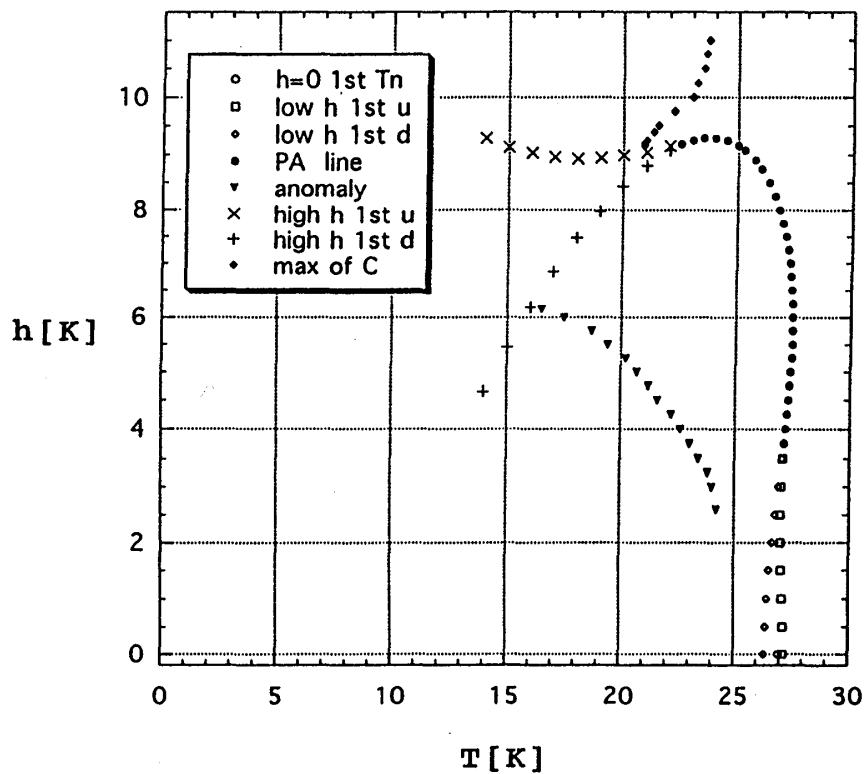


図23  
ペア近似による相図

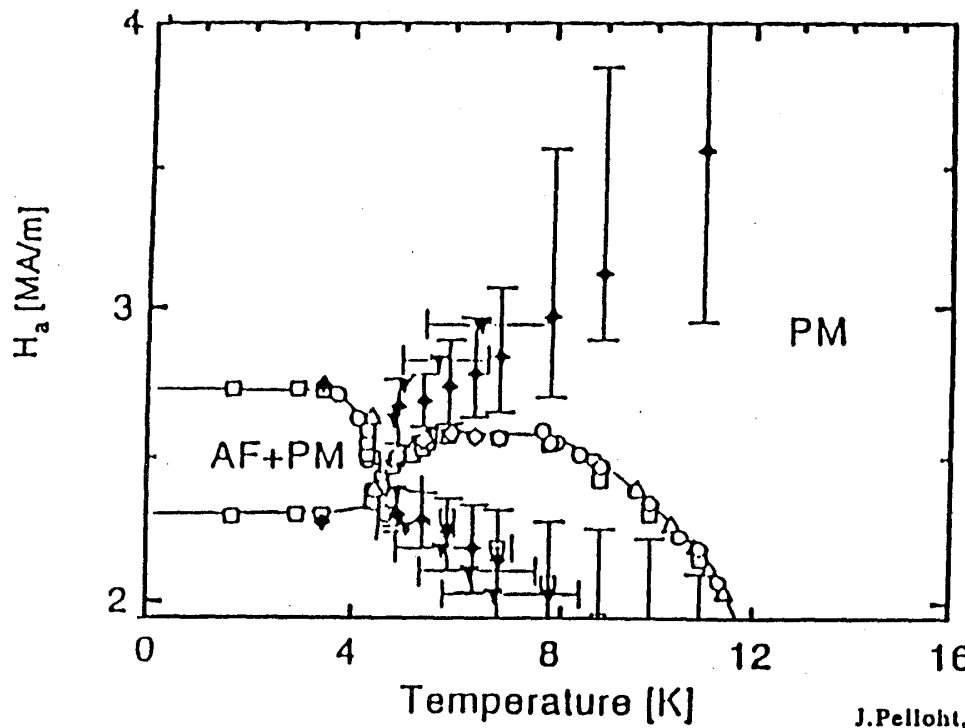


図24  
実験による  
高磁場の相図

J.Pelloht, B.Brand, S.Takele,  
M.M.P.Azevedo, W.Kleemann,  
Ch.Binek, and J.Kushauer.,  
Phys.Rev.B52(1995)15372.

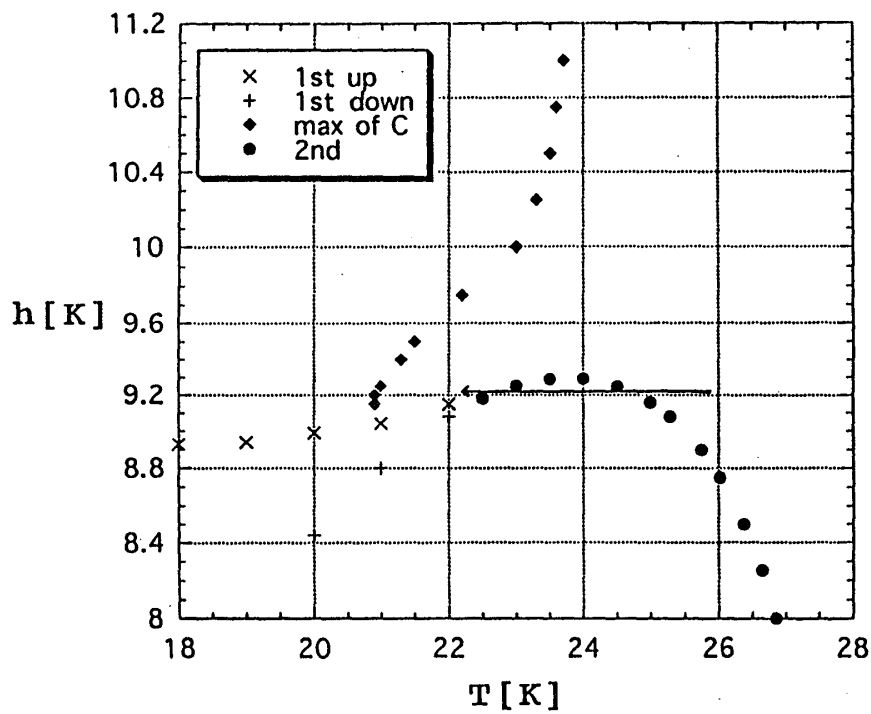


図25  
ペア近似による  
高磁場の相図

## 謝辞

指導教授である香取眞理先生には、学部学生時代を含め三年間に渡り大変お世話になりました。そして、香取先生の高い視点からの的確なアドバイス、コメントにより、この研究が順調に進み修士論文という形に仕上げる事が出来ました。本当に心から感謝致します。また、様々なことを議論してくださった多くの友人にも感謝したいと思います。

## 付録 1

(9)から(15)のクラスターの和を計算すると次のようになります。

$$F_{A1} = -k_B T \ln [2 \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \}] \quad (A1)$$

$$F_{B1} = -k_B T \ln [2 \cosh \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}] \quad (A2)$$

$$F_{A2} = -k_B T \ln [2 e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_1}] \quad (A3)$$

$$F_{A2'} = -k_B T \ln [2 e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{A1} + 5\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_2}] \quad (A4)$$

$$F_{B2} = -k_B T \ln [2 e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_1}] \quad (A5)$$

$$F_{B2'} = -k_B T \ln [2 e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{B1} + 5\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_2}] \quad (A6)$$

$$F_{AB} = -k_B T \ln [2 e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}] \quad (A7)$$

## 付録 2

クラスターの自由エネルギーと部分クラスターの自由エネルギーとの関係は次のようになります。

$$\begin{array}{llll} F_{A1} = f_{A1} & F_{B1} = f_{B1} & f_{A1} = F_{A1} & f_{B1} = F_{B1} \\ F_{A2} = f_{A2} + 2f_{A1} & F_{B2} = f_{B2} + 2f_{B1} & f_{A2} = F_{A2} - 2F_{A1} & f_{B2} = F_{B2} - 2F_{B1} \\ F_{A2'} = f_{A2'} + 2f_{A1} & F_{B2'} = f_{B2'} + 2f_{B1} & f_{A2'} = F_{A2'} - 2F_{A1} & f_{B2'} = F_{B2'} - 2F_{B1} \\ F_{AB} = f_{AB} + f_{A1} + f_{B1} & & f_{AB} = F_{AB} - F_{A1} - F_{B1} \end{array} \quad (A8)$$

最近接相互作用、次近接相互作用及び最隣接層相互作用の数をそれぞれ  $Z, Z', Z''$  とすると、ペア近似における自由エネルギーは次のように書くことができます。

$$f_{pair} = \frac{1}{2} \{ f_{A1} + f_{B1} + \frac{Z}{2} (f_{A2} + f_{B2}) + \frac{Z'}{2} (f_{A2'} + f_{B2'}) \} + \frac{Z''}{2} f_{AB} \quad (A9)$$

この(A9)式で  $Z=Z'=6, Z''=20$  とし、(A8)を代入すると、(16)式が得られます。

### 付録 3

ペア近似における自由エネルギーをきちんと表記すると次のようになります。

$$\begin{aligned}
 f_{\text{pair}} = & -\frac{3}{2} k_B T \left[ \ln \left[ 2 e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_1} \right] \right. \\
 & + \ln \left[ 2 e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{A1} + 5\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_2} \right] \\
 & + \ln \left[ 2 e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_1} \right] \\
 & \left. + \ln \left[ 2 e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{B1} + 5\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + 2 e^{-\beta J_2} \right] \right] \\
 & - 10 k_B T \ln \left[ 2 e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} \right. \\
 & \left. + 2 e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} \right] \\
 & + \frac{31}{2} k_B T \left[ \ln \left[ 2 \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} \right] \right. \\
 & \left. + \ln \left[ 2 \cosh \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} \right] \right]
 \end{aligned} \tag{A10}$$

### 付録 4

(17)から(22)のセルフコンシステンシー方程式は形式的な表現であり、きちんと表現すると次のように書くことができます。

$$\tanh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} = \frac{e^{\beta J_1} \sinh \{ 2\beta (5\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \}}{e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + e^{-\beta J_1}} \tag{A11}$$

$$\tanh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} = \frac{e^{\beta J_2} \sinh \{ 2\beta (6\lambda_{A1} + 5\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \}}{e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{A1} + 5\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} + e^{-\beta J_2}} \tag{A12}$$

$$\begin{aligned}
 \tanh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 20\lambda_{A'} + g\mu_B H) \} = & \frac{2 e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} }{2 e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}} \Big/ \\
 & \frac{2 e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} }{2 e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}}
 \end{aligned} \tag{A13}$$

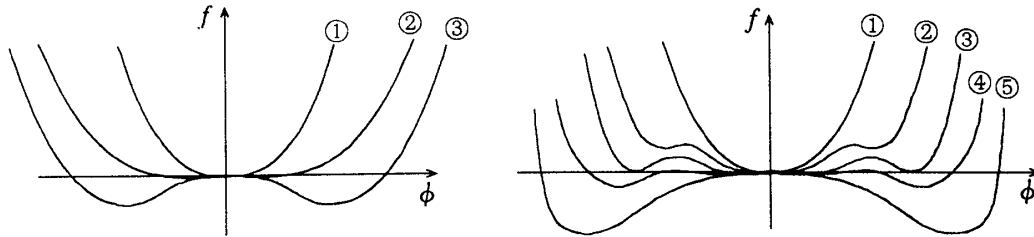
$$\tanh \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} = \frac{e^{\beta J_1} \sinh \{ 2\beta (5\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}}{e^{\beta J_1} \cosh \{ 2\beta (5\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + e^{-\beta J_1}} \quad (A14)$$

$$\tanh \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} = \frac{e^{\beta J_2} \sinh \{ 2\beta (6\lambda_{B1} + 5\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \}}{e^{\beta J_2} \cosh \{ 2\beta (6\lambda_{B1} + 5\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} + e^{-\beta J_2}} \quad (A15)$$

$$\begin{aligned} \tanh \{ \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 20\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} = & \frac{[ 2e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} \\ & - 2e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} ]}{[ 2e^{\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) + \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} \\ & + 2e^{-\beta J'} \cosh \{ \beta (6\lambda_{A1} + 6\lambda_{A2} + 19\lambda_{A'} + g\mu_B H) - \beta (6\lambda_{B1} + 6\lambda_{B2} + 19\lambda_{B'} + g\mu_B H) \} ]} \quad (A16) \end{aligned}$$

## 付録5

一次相転移と二次相転移の自由エネルギーの模式図を示します。



ただし、 $f$ は自由エネルギー、 $\phi$ は秩序パラメーターとしています。二次相転移における自由エネルギーの図はよく知られていて左図のようになっています。つまり、相転移温度よりも高いときは①であり、低いときは③であり、そして丁度相転移温度は②となっています。しかし、自由エネルギーの形で見ると、一次相転移の高温と低温では二次相転移と変わらないのですが、その中間がもう少し複雑でして右図のようになっています。高温から温度を下げると原点以外の所に局所的な極小値が出来て②、さらに温度を下げると原点と局所的な極小値の値が等しくなります③。このときの温度が相転移温度になります。そして、この極小値が原点よりも低くなり④、最後に二次相転移の場合と同じような自由エネルギーの形になります⑤。

## 参考文献

- [1] I.S.Jacbs and P.E.Lawrence, J.Appl.Phys.,35(1964)996.  
I.S.Jacbs and P.E.Lawrence, Phys.Rev.,164(1967)866.  
メタ磁性体に関する実験で、前者が $\text{FeBr}_2$ ,後者が $\text{FeCl}_2$ です。メタ磁性体の研究は古く1930年代からあり、現在に至っています。
- [2] R.B.Griffths, Phys.Rev.Lett, 24(1970)715.  
三重臨界点は  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$ 系において初めてGriffthsによって導入されました。多重臨界点については次の論文、教科書に載っています。  
M.E.Fisher and D.R.Nelson, Phys.Rev.Lett.,32(1974)1350.  
J.M.Kosterlitz, D.R.Nelson and M.E.Fisher, Phys.Rev.B.,13(1976)412.  
相転移と臨界現象 W.Gebhardt and U.Krey 著 好村滋洋 訳 吉岡書店  
第4章 多重臨界挙動
- [3] L.Hernandez H.T.Diep and D.Bertrand, Europhys.Lett.21(1993)711.  
L.Hernandez H.T.Diep and D.Bertrand, Phys.Rev.B47(1993)2602.  
 $\text{FeX}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$ )の特徴を加味し、モンテカルロシミュレーションにより研究を行った論文です。相図、特に一次相転移の幅を研究したものです。
- [4] 磁性体の統計理論 小口武彦 著 裳華房 の第1章
- [5] Ch.Binek, M.M.P.de Azevedo, W.Kleemann, D.Bertrand,  
J.Magn.Magn.Mater.140-144,(1995)1555.  
M.M.P.de Azevedo, Ch.Binek, J.Kushauer W.Kleemann, D.Bertrand,  
J.Magn.Magn.Mater.140-144,(1995)1557.  
J.Pelloht, R.B.Brand, S.Takele, M.M.P.de Azevedo, W.Kleemann, Ch.Binek,  
J.Kushauer, Phys Rev.B52(1995)15372.  
Mössbauer法により測定を行った論文です。その結果 $\text{FeBr}_2$ の方にのみアノマリーが発見されました。また、様々な物理量から相図を決定した論文でもあります。
- [6] H.Aruga Katori, K.Katsumata, and M.Katori, Phys Rev.B54(1996)R9620.  
比熱に関する実験でアノマリーを確認し、そして理論的にはペア近似とモンテカルロシミュレーションによる研究を行った論文です。特に、ペア近似は解析的な手法で初めてアノマリーを再現することに成功した理論です。  
H.Aruga.Katori, K.Katsumata, and M.Katori, J.Appl.Phys.81(8),15 April 1997.



- [7]W.Selke and S.Dasgupta, J.Magn.Magn.Mater.147,L245(1995).

モンテカルロシミュレーションを用いてアノマリーを説明した論文です。

W.Selke, Z.Phys.B 101, 145(1996).

モンテカルロシミュレーションと平均場近似でどのような場合にアノマリーが出るのかを調べた論文です。

- [8]I.W.Johnstone, D.J.Lockwood, and G.Mischler, J.Phys.C11,2147(1978).

メタ磁性体に対するRaman散乱の実験の論文です。

- [9]C.Vettier, These d'Etat,Grenoble (1975).

W.B.Yelon and C.Vettier, J.Phys.C8,2760(1975).

中性子非弾性散乱の実験により相互作用を求めた論文です。

- [10]R.Kikuchi, Phys.Rev.81,988(1951).

T.Morita, J.Phys.Soc.Jan.12(1957)753.

T.Morita, J.Math.Phys13(1972)115.

M.Katori and M.Suzuki, J.Phys.Soc.Jan.57(1988)3753.

M.Katori and M.Suzuki, Prog.Theor.Phys.Suppl.115,83(1994).

最初の三つの論文はクラスター変分法に関する定式化の論文です。後の二つはクラスター変分法にコヒーレント異常法を適用した論文です。また、ペア近似に関する解説として、次の教科書が参考になります。

新しい物性 和達三樹、石原明編者 共立出版

第2章 フラストレートした磁性体の統計力学

クラスター変分法 ー材料物性論への応用ー 菊池良一・毛利哲雄 森北出版

- [11]M.Katori, J.Phys.Soc.Jan.57(1988)4114.

$q=3,4$ の二次元Pottsモデルをクラスター平均場近似で取り扱い、コヒーレント異常法により真の臨界現象の振る舞いを復元させた論文です。